

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年    9 月 3 0 日  
Date of Application:

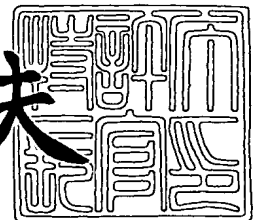
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 2 8 4 9 5 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 2 - 2 8 4 9 5 4 ]

出      願      人                      双葉電子工業株式会社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 0 月    6 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 8 2 2 5 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 F002731

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01J 31/15

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内

    【氏名】 濱田 拓哉

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内

    【氏名】 加藤 雅弘

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内

    【氏名】 山田 智宏

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内

    【氏名】 北川 和典

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内

    【氏名】 土岐 均

【特許出願人】

    【識別番号】 000201814

    【氏名又は名称】 双葉電子工業株式会社

    【代表者】 西室 厚

    【電話番号】 0475-32-6001

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 002646

    【納付金額】 21,000円

【プルーフの要否】 要

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 蛍光表示管

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

上面に蛍光体層の被着された陽極に低速電子線を射突させて前記蛍光体層を励起発光させる蛍光表示管において、

前記蛍光体層中に P、K、又は Na から選ばれた少なくとも一つの物質が含まれることを特徴とする蛍光表示管。

【請求項 2】

上面に蛍光体層の被着された陽極に低速電子線を射突させて前記蛍光体層を励起発光させる蛍光表示管において、

蛍光体層中に P、K、又は Na から選ばれた少なくとも一つの物質及び W が含まれることを特徴とする蛍光表示管。

【請求項 3】

上面に蛍光体層の被着された陽極に低速電子線を射突させて前記蛍光体層を励起発光させる蛍光表示管において、

P、K、又は Na を含む少なくとも一つの化合物が混入された蛍光体層を有することを特徴とする蛍光表示管。

【請求項 4】

前記蛍光体層中に  $K_3PO_4$ 、 $P_2O_5$ 、又は、 $Na_2SiO_3$  から選ばれた少なくとも一の化合物が該蛍光体に対して 0.01～10wt% 混入された蛍光体層を有することを特徴とする請求項 3 の蛍光表示管。

【請求項 5】

上面に蛍光体層の被着された陽極に、陰極から放出された低速電子線を射突させて前記蛍光体層を励起発光させる蛍光表示管において、

前記蛍光体層を構成する蛍光体が、(Zn, Mg)O を母体とする蛍光体であることを特徴とする請求項 1～請求項 5 の蛍光表示管。

【請求項 6】

上面に蛍光体層の被着された陽極に、陰極から放出された低速電子線を射突さ

せて前記蛍光体層を励起発光させる蛍光表示管において、

前記蛍光体層を構成する蛍光体が、 $(Zn, Mg)O$ を母体とする蛍光体と $ZnGa_2O_4$ 蛍光体を混合した白色発光蛍光体であることを特徴とする請求項1～請求項5の蛍光表示管。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】

本発明は、蛍光表示管に関し、特に発光特性の安定な蛍光表示管に関する。

【0002】

【従来の技術】

低速電子線を照射して蛍光体を励起発光させる場合、低速電子線は表面から数オングストロームまでしか進入しないといわれている。従って、蛍光体粒子の表面状態が発光特性に大きく影響する。

【0003】

一方、蛍光表示管の製造工程は、 $350^{\circ}C \sim 550^{\circ}C$ の陽極基板焼成工程、 $50^{\circ}C \sim 550^{\circ}C$ の封着工程、 $300^{\circ}C \sim 400^{\circ}C$ で蛍光表示管内部を真空に封止する封止排気工程等からなる。

前記封止排気工程前の各工程に於いて蛍光体は種々の環境に侵かされ、その表面が汚染ないしは変質し易く、発光特性が不安定になるという問題点を有していた。

【0004】

$(Zn, Mg)O$ を母体とする黄色発光蛍光体に $WO_3$ を $0.05 \sim 20 wt\%$ 混合することにより、蛍光体の表面に被着している水分や炭酸ガスを除去して高輝度で寿命の長い蛍光表示管を提供することが開示されているが十分ではなかった。（例えば特許文献1）

【0005】

そこで前記技術内容を確認する為に、粒径約 $4 \mu m$ の $(Zn, Mg)O$ 黄色発光蛍光体に粒径 $0.2 \sim 0.34 \mu m$ の $WO_3$ を $0.01 \sim 10 wt\%$ の間で変化させて添加し $WO_3$ の添加量の異なる複数の蛍光体ペーストを使用した蛍光表

示管について、常温 1000 時間駆動した後の輝度残存率、及び、高温放置特性を評価した。

前記高温放置特性とは、蛍光表示管の初期輝度と蛍光表示管を 85℃雰囲気中に 72 時間保管した後の輝度の比で代替した特性をいう（以下同じ）。

また、一般に蛍光表示管の高温放置特性は、初期輝度と 1 ヶ月間蛍光表示管を常温状態で保管した該蛍光表示管を点灯したときの輝度を比較した値に相当すると言われている。

【0006】

【表 1】

添加量 wt%	WO <sub>3</sub>	
	輝度残存率 1000時間後	高温放置特性 72時間後
0.01	82%	63%
0.05	78%	65%
0.1	75%	70%
0.4	70%	72%
1	62%	75%
2	52%	76%
5	43%	78%
10	20%	79%

表1は、WO<sub>3</sub>のみを（Zn, Mg）Oを母体とする黄色発光蛍光体に添加したときの 1000 時間駆動した後の輝度残存率、及び、高温放置特性を示す。

表 1 から、1000 時間駆動した後の輝度残存率は、WO<sub>3</sub>の添加量が少ないほど良好であるが、蛍光表示管の高温放置特性はWO<sub>3</sub>の添加量が多いほど良好となる。

例えば、表 1 からWO<sub>3</sub>のみを 0.01% 添加したとき、1000 時間駆動した後の輝度残存率 82% と良好であるが、蛍光表示管の高温放置特性は 63% となる。

WO<sub>3</sub>のみを 0.4% 添加したとき、1000 時間駆動した後の輝度残存率 7

0 %と良好であるが、蛍光表示管の高温放置特性は 7 2 %までしか向上していない。

WO<sub>3</sub>のみを 1 0 %添加したとき、1 0 0 0 時間駆動した後の輝度残存率は 2 0 %に低下してしまうが、蛍光表示管の高温放置特性は 7 9 %迄しか向上していない。

尚、0. 1 w t %のWO<sub>3</sub>を添加したときの蛍光表示管の輝度は 2 0 0 c d / m<sup>2</sup>であった。

#### 【0 0 0 7】

また、(Z n, M g) Oを母体とする黄色発光蛍光体と Z n G a<sub>2</sub> O<sub>4</sub> 蛍光体を混合した蛍光体を使用することで、環境負荷物質である C d (カドミウム) を使用せず、白色発光と長寿命とを同時に実現する技術が開示されている。(例えば特許文献 2 参照。)

前記蛍光表示管は (Z n, M g) Oを母体とする黄色発光蛍光体を使用しているため高温放置特性に問題がある。

更に、一般に蛍光表示管に使用されている Z n O : Z n 蛍光体その他の蛍光体を使用した蛍光表示管に於いても、高温放置特性の向上は望まれている。

#### 【0 0 0 8】

##### 【特許文献 1】

特開平 5 - 1 3 2 3 3 9 号公報

(Z n, M g) Oを母体とする黄色発光蛍光体にWO<sub>3</sub>又はC a W O<sub>4</sub>を 0. 0 5 ~ 2 0 w t %混合することが記載されている。

##### 【特許文献 2】

特開平 2 0 0 1 - 1 0 7 0 4 1 号公報

(Z n, M g) Oを母体とする黄色発光蛍光体と Z n G a<sub>2</sub> O<sub>4</sub> 蛍光体を混合した蛍光体を使用することが記載されている。

#### 【0 0 0 9】

##### 【発明が解決しようとする課題】

本願発明が解決しようとする課題は特に発光特性の安定な蛍光表示管を得ることである。特に、(Z n, M g) Oを母体とする黄色発光蛍光体を使用した場合

に発光特性の安定な蛍光表示管を得ることである。

#### 【0010】

##### 【課題を解決する為の手段】

請求項1の発明は、上面に蛍光体層の被着された陽極に低速電子線を射突させて、前記蛍光体層を励起発光させて表示を行う蛍光表示管において、前記蛍光体層中にP、K、又はNaから選ばれた少なくとも一つの物質が含まれることを特徴とする。

また、請求項2の発明は、蛍光体層中にP、K、又はNaから選ばれた少なくとも一つの物質及びWが含まれることを特徴とする。  
特徴とする。

#### 【0011】

請求項3の発明は上面に蛍光体層の被着された陽極に低速電子線を射突させて、前記蛍光体層を励起発光させて表示を行う蛍光表示管において、P、K、又はNaから選ばれた少なくとも一つの化合物が混入された蛍光体層を有することを特徴とする。

請求項4の発明は、蛍光体層中に $K_3PO_4$ 、 $P_2O_5$ 、又は、 $Na_2SiO_3$ から選ばれた少なくとも一の化合物が0.01～10wt%混入された蛍光体層を有することを特徴とする。

#### 【0012】

請求項5の発明は、上面に蛍光体層の被着された陽極に、陰極から放出された低速電子線を射突させて、前記蛍光体層を励起発光させて表示を行う蛍光表示管において、前記蛍光体層を構成する蛍光体が、 $(Zn, Mg)O$ を母体とする蛍光体であることを特徴とする。

請求項6の発明は、上面に蛍光体層の被着された陽極に、陰極から放出された低速電子線を射突させて、前記蛍光体層を励起発光させて表示を行う蛍光表示管において、前記蛍光体層を構成する蛍光体が、 $(Zn, Mg)O$ を母体とする蛍光体と $ZnGa_2O_4$ 蛍光体を混合した白色発光蛍光体であることを特徴とする。

#### 【0013】



**【発明の実施の形態】**

そこで、本願発明者は $\text{WO}_3$  又は  $\text{CaWO}_4$  以外の材料で、微量水分・二酸化炭素等を除去できる材料を鋭意探索した。

前記材料としては、所定温度（例えば  $85^\circ\text{C}$ ）以上の雰囲気中で放置したとき前記蛍光表示管内の微量水分、二酸化炭素等を吸着して、該蛍光表示管を前記温度以下（例えば  $27^\circ\text{C}$ ）にしたとき、及び、陽極を発光させた後においても、前記吸着した蛍光表示管内の微量水分、二酸化炭素等を吸着・保持し、且つ、蛍光表示管の特性に悪影響を及ぼさない物質であることが必要である。

**【0014】**

本願発明者は、前記材料が封止排気工程における温度  $300\sim 400^\circ\text{C}$  で蛍光体層を被着された陽極導体の不要な水分を放出して真空状態とした後、 $300\sim 400^\circ\text{C}$  以下としたとき前記蛍光表示管内の微量水分・二酸化炭素等を吸着・保持することで該問題点を改善できることを見出した。

当該物質として P、K、又は Na が好適であるが、該物質は単体では不安定である。しかし、P、K、又は Na を含む化合物を該蛍光体に混合して蛍光体表面に微量水分による影響を防止できることを見出した。

前記 P、K、又は Na を含む化合物として特に、 $\text{K}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  が有効である。

$\text{K}_3\text{PO}_4$  の他、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{CrO}_7$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{KVO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{O}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{KBrO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{KIO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 、 $\text{KOH}$ 、 $\text{K}_2\text{S}$  等も同様な効果が得られる。

$\text{P}_2\text{O}_5$  の他、 $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、 $\text{PBr}_3$ 、 $\text{POBr}_3$ 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)$ 、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$ 、 $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  等も同様な効果が得られる。

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$  の他、 $\text{NaAlO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{BO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 、 $5\text{Na}_2\cdot 12\text{MoO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{NaBrO}_3$ 、 $\text{NaCO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2$

$\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NaI}$ ,  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaPO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaOH}$ 等も同様な効果が得られる。

#### 【0015】

前記物質  $\text{P}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Na}$ 、又  $\text{W}$  化合物を含む蛍光体層を  $300 \sim 550^\circ\text{C}$  の焼成工程後において、酸化・還元等の化学反応によっても該物質  $\text{P}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Na}$ 、又は、 $\text{W}$  は、残存して微量水分・二酸化炭素等を除去することが出来る。

#### 【0016】

##### 【実施例】

以下に、 $(\text{Zn}, \text{Mg})\text{O}$  系黄色発光蛍光体を使用して、実施例に添って本願発明について詳述する。

(実施例 1)  $\text{K}_3\text{PO}_4$  を添加した蛍光体層を有する蛍光表示管。

粒径約  $4\ \mu\text{m}$  の  $(\text{ZnMg})\text{O}$  黄色発光蛍光体と、粒径  $10\ \mu\text{m}$  以下の  $\text{K}_3\text{PO}_4$  を該蛍光体に対して  $0.01 \sim 10\ \text{wt}\%$  の間で変化させて添加した混合物を作成した。

前記  $(\text{ZnMg})\text{O}$  黄色発光蛍光体に  $\text{K}_3\text{PO}_4$  等から成る混合物  $60\ \text{wt}\%$  と、エチルセルロースをブチルカルビトールに溶解させたビヒクルを  $40\ \text{wt}\%$  秤量し、よく混練して蛍光体ペーストを作成する。

前記各ペーストを蛍光表示管の陽極基板上の陽極導体に塗布して  $450^\circ\text{C}$  で焼成して陽極基板が完成する。次いで、内部に制御電極と陰極を設けた状態で前記陽極基板と容器部で外囲器を組み立てて封着後、内部を真空中に排気して封止する。

#### 【0017】

(実施例 2)  $(\text{WO}_3$  と  $\text{K}_3\text{PO}_4$  を添加した蛍光体層を有する蛍光表示管。

粒径約  $4\ \mu\text{m}$  の  $(\text{ZnMg})\text{O}$  黄色発光蛍光体に、  
粒径  $0.2 \sim 0.3\ \mu\text{m}$  の  $\text{WO}_3$  を該蛍光体に対して  $0.05\ \text{wt}\%$  添加し、  
更に、粒径  $10\ \mu\text{m}$  以下の  $\text{K}_3\text{PO}_4$  を該蛍光体に対して  $0.01 \sim 10\ \text{wt}\%$  の間で変化させた添加した蛍光体ペーストを実施例 1 と同様に作成した。

前記各ペーストを蛍光表示管の陽極基板上の陽極導体に塗布して  $450^\circ\text{C}$  で焼成して陽極基板が完成する。次いで、内部に制御電極と陰極を設けた状態で前記

陽極基板と容器部で外囲器を組み立てて封着後、内部を真空に排気して封止する。

【0018】

【表2】

添加量 wt%	K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>		K <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> +WO <sub>3</sub> (0.05wt%)	
	輝度残存率 1000時間後	高温放置特性 72時間後	輝度残存率 1000時間後	高温放置特性 72時間後
0.01	◎ 90%	○ 68%	◎ 83%	○ 72%
0.05	◎ 85%	○ 75%	◎ 80%	◎ 83%
0.1	◎ 78%	◎ 82%	◎ 78%	◎ 95%
0.4	◎ 73%	◎ 90%	◎ 70%	◎ 97%
1	◎ 70%	◎ 93%	○ 65%	◎ 99%
2	○ 65%	◎ 95%	○ 62%	◎ 99%
5	○ 60%	◎ 95%	○ 48%	◎ 102%
10	○ 50%	◎ 97%	○ 48%	◎ 105%

K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>のみを(Zn, Mg)Oを母体とする黄色発光蛍光体に添加した蛍光表示管、及び、K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>とWO<sub>3</sub>を併用した蛍光表示管の1000時間駆動後の輝度残存率、及び、高温放置特性を示す。

【0019】

ここで、蛍光表示管の1000時間駆動後の輝度残存率が70%以上（ここで、10000時間駆動後の輝度が初期輝度の50%相当するといわれている、前記輝度残存率70%以上であることが発光素子に求められている。）の輝度残存率のところを2重丸印とし、WO<sub>3</sub>のみを10wt%添加した場合のよりも高い輝度残存率の以上のところを1重丸印とした。（表3、表4に於いて同じ。）

蛍光表示管の高温放置特性が、WO<sub>3</sub>のみを10wt%添加した場合の79%以上のところを2重丸印とし、WO<sub>3</sub>のみを添加した場合のよりも高温放置特性の高い値のところを1重丸印とした。（表3、表4に於いて同じ。）

【0020】

表2から、実施例1のK<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>のみを0.01～1.0wt%添加したもので、1000時間駆動した後の輝度残存率はいずれも70%以上であり、従来の蛍光表示管の輝度残存率（表1）よりも良好である事が解かる（2重丸印）。

K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>のみ2～10wt%添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率を示す表1よりも良好である事が解かる（1重丸印）。

K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>のみを0.1～10.0wt%添加したとき高温放置特性は全て8

0%以上であり、従来の $\text{WO}_3$ のみを添加した場合よりも優れていることが解かる（2重丸印）。

$\text{K}_3\text{PO}_4$ のみを0.01、0.05wt%添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率を示す表1よりも良好である事が解かる（1重丸印）。

特に、 $\text{K}_3\text{PO}_4$ のみを0.1～1.0wt%添加したとき、1000時間駆動後の輝度残存率、高温放置特性、共に従来の $\text{WO}_3$ のみを添加した場合よりも特性が向上している事が解かる。

#### 【0021】

実施例2の $\text{WO}_3$ を0.05wt%で一定として、 $\text{K}_3\text{PO}_4$ を0.01～0.4wt%の範囲で添加したときの1000時間駆動後の輝度残存率は70%以上であり、従来の蛍光表示管の輝度残存率（表1）よりも良好である事が解かる（2重丸印）。

$\text{K}_3\text{PO}_4$ を1～10wt%の範囲で追加添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率（表1）よりも良好である事が解かる（1重丸印）。

$\text{K}_3\text{PO}_4$ を0.05～10.0wt%の範囲で追加添加したときの高温放置特性は80%以上であり、従来の $\text{WO}_3$ のみを添加したときよりも良好である事が解かる（2重丸印）。

$\text{K}_3\text{PO}_4$ を0.01wt%の追加添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率を示す（表1）よりも良好である事が解かる（1重丸印）。

特に、0.05wt%の $\text{WO}_3$ と、 $\text{K}_3\text{PO}_4$ を0.05、0.1、0.4、1.0%添加したとき、1000時間駆動後の輝度残存率、高温放置特性、共に従来よりも特性が向上している事が解かる。

尚、0.05wt%の $\text{WO}_3$ と、 $\text{K}_3\text{PO}_4$ を0.05%添加したときの蛍光表示管の輝度は300cd/m<sup>2</sup>であり、従来よりも50%初期輝度が向上した。

#### 【0022】

前記 $\text{K}_3\text{PO}_4$ の他、 $\text{K}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{CrO}_7$ 、 $\text{K}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{MoO}_4$ 、 $\text{KVO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{WO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ 、 $\text{KBr}$ 、 $\text{KBrO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{KI}$ 、 $\text{KIO}_3$ 、 $\text{KNO}_3$ 、 $\text{K}_2\text{P}_2$

O<sub>7</sub>, KOH, K<sub>2</sub>S 等も同様に効果が得られた。

### 【0023】

(実施例 3) (ZnMg) O 系黄色発光蛍光体に、実施例 1 の K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> に代えて、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を混合した。

その他は実施例 1 と同様に蛍光表示管を作成した。

(実施例 4) ZnMg) O 黄色発光蛍光体に、実施例 2 の K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> に代えて、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を混合した。

その他は実施例 2 と同様に蛍光表示管を作成した。

### 【0024】

【表 3】

添加量 wt%	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +WO <sub>3</sub> (0.05wt%)	
	輝度残存率 1000時間後	高温放置特性 72時間後	輝度残存率 1000時間後	高温放置特性 72時間後
0.01	◎ 88%	○ 63%	◎ 84%	○ 69%
0.05	◎ 85%	○ 73%	◎ 80%	○ 77%
0.1	◎ 83%	○ 78%	◎ 76%	◎ 83%
0.4	◎ 80%	◎ 80%	◎ 71%	◎ 87%
1	◎ 75%	◎ 83%	○ 65%	◎ 91%
2	◎ 70%	◎ 87%	○ 60%	◎ 93%
5	○ 65%	◎ 90%	○ 57%	◎ 95%
10	○ 55%	◎ 94%	○ 48%	◎ 95%

実施例 3 及び実施例 4 の蛍光表示管について、常温 1 0 0 0 時間駆動後の輝度残存率、及び、高温放置特性を測定した結果を表 3 に示す。

### 【0025】

表 3 から、実施例 3 の P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のみを 0.01 ~ 2.0 wt % 添加したとき 1 0 0 0 時間駆動した後の輝度残存率は 7 0 % 以上であり、従来の蛍光表示管の輝度残存率 (表 1) よりも良好である事が解かる (2 重丸印)。

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のみ 5 ~ 1 0 wt % 添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率を示す表 1 よりも良好である事が解かる (1 重丸印)。

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のみを 0.4 ~ 1 0.0 wt % 添加したとき高温放置特性は、いずれも 8 0 % 以上であり、従来の WO<sub>3</sub> のみを添加した場合より優れている (2 重丸印)。

P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> のみを 0.01 から 0.1 wt % 添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率を示す表 1 よりも良好である事が解かる (1 重丸印)。

特に、 $P_2O_5$ のみを0.4～1.0wt%添加したとき、1000時間駆動後の輝度残存率、高温放置特性、共に従来の $WO_3$ のみの添加よりも特性が向上している事が解かる。

#### 【0026】

実施例4の $WO_3$ を0.05wt%で一定として、 $P_2O_5$ を0.01～0.4wt%の範囲で添加したときの1000時間駆動後の輝度残存率は71%以上であり、従来の蛍光表示管の輝度残存率(表1)よりも良好である事を示している(2重丸印)。

$P_2O_5$ を1～10wt%の範囲で追加添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率(表1)よりも良好である事が解かる(1重丸印)。

$P_2O_5$ を0.1～10.0wt%の範囲で追加添加したときの高温放置特性は80%以上であり、従来よりも良好である事が解かる(2重丸印)。

$P_2O_5$ を0.01～0.05wt%の追加添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率を示す表1よりも良好である事が解かる(1重丸印)。

特に、0.05wt%の $WO_3$ と、 $P_2O_5$ を0.1、0.4wt%添加したとき、1000時間駆動後の輝度残存率、高温放置特性、共に従来の $WO_3$ のみの添加よりも特性が向上している。

尚、0.1wt%の $WO_3$ と、 $P_2O_5$ を添加する事で、 $K_3PO_4$ を0.05%添加したときの蛍光表示管の輝度は200cd/m<sup>2</sup>であり、従来と同等の初期輝度であった。

#### 【0027】

前記 $P_2O_5$ の他、 $H_3PO_4$ 、 $PBr_3$ 、 $POBr_3$ 、 $Ca_3(PO_4)_2$ 、 $Na_2HPO_4$ 、 $Fe_3(PO_4)_3$ 、 $KH_2PO_4$ 、 $NaH_2PO_4$ 等も同様に効果が得られた。

#### 【0028】

(実施例5) ( $ZnMg$ )O黄色発光蛍光体に、実施例1の $K_3PO_4$ 4代えて、 $Na_2SiO_3$ を混合した。

その他は実施例1と同様に蛍光表示管を作成した。

(実施例6) ( $ZnMg$ )O黄色発光蛍光体に、実施例2の $K_3PO_4$ に代え

て、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ を混合した。

その他は実施例2と同様に蛍光表示管を作成した。

前記実施例5及び実施例6の蛍光表示管について常温1000時間駆動後の輝度残存率、及び、高温放置特性を測定した結果を表4に示す。

【0029】

【表4】

添加量 wt%	$\text{Na}_2\text{SiO}_3$		$\text{Na}_2\text{SiO}_3+\text{WO}_3(0.05\text{wt}\%)$	
	輝度残存率 1000時間後	高温放置特性 72時間後	輝度残存率 1000時間後	高温放置特性 72時間後
0.01	◎ 84%	○ 63%	◎ 80%	○ 67%
0.05	◎ 78%	○ 70%	◎ 76%	○ 77%
0.1	◎ 75%	◎ 80%	◎ 70%	◎ 88%
0.4	◎ 70%	◎ 83%	○ 63%	◎ 97%
1	○ 68%	◎ 87%	○ 60%	◎ 101%
2	○ 50%	◎ 90%	○ 45%	◎ 103%
5	○ 40%	◎ 92%	○ 37%	◎ 105%
10	○ 35%	◎ 94%	○ 30%	◎ 107%

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ のみを( $\text{Zn}$ ,  $\text{Mg}$ ) $\text{O}$ を母体とする黄色発光蛍光体に添加したときの1000時間駆動後の輝度残存率、高温放置特性。及び、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ と $\text{WO}_3$ を併用したときの1000時間駆動した後の輝度残存率、高温放置特性を示す。

【0030】

表4から、実施例5の $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ のみを0.01~0.4wt%添加したとき1000時間駆動後の輝度残存率は70%以上であり、従来の蛍光表示管の輝度残存率(表1)よりも良好である事が解かる(2重丸印)。

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ のみ1~10wt%添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率を示す表1よりも良好である事が解かる(1重丸印)。

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ のみを0.1~10.0wt%添加したとき高温放置特性は、いずれも80%以上であり、従来より優れている事が解かる(2重丸印)。

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ のみを0.01、0.05wt%添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率を示す表1よりも良好である事が解かる(1重丸印)。

特に、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ を0.1~0.4wt%添加したとき、1000時間駆動後の輝度残存率、高温放置特性、共に従来の $\text{WO}_3$ のみの添加よりも特性が向上している事が解かる。

## 【0031】

実施例6の $\text{WO}_3$ を0.05wt%で一定として、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ を0.01～0.4wt%の範囲で添加したときの1000時間駆動後の輝度残存率は70%以上であり、従来の蛍光表示管の輝度残存率(表1)よりも良好である事を示している(2重丸印)。

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ を1～10wt%の範囲で追加添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率(表1)よりも良好である事が解かる(1重丸印)。

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ を0.05～10.0wt%の範囲で追加添加したときの高温放置特性は80%以上であり、従来よりも良好である事が解かる(2重丸印)。

$\text{Na}_2\text{SiO}_3$ を0.01wt%の追加添加したときでも従来の蛍光表示管の輝度残存率を示す表1よりも良好である事が解かる(1重丸印)。

特に、 $\text{WO}_3$ を0.05wt%と $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ とを0.1wt%添加したとき、1000時間駆動後の輝度残存率、高温放置特性、共に従来の $\text{WO}_3$ のみの添加よりも特性が向上している事が解かる。

尚、0.05wt%の $\text{WO}_3$ と、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ を添加する事で、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ を0.05%添加したときの蛍光表示管の輝度は200cd/m<sup>2</sup>であり、従来と同等の初期輝度が得られた。

## 【0032】

前記の $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ の他、 $\text{NaAlO}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ 、 $5\text{Na}_2\cdot 12\text{MoO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SeO}_4$ 、 $\text{NaBr}$ 、 $\text{NaBrO}_3$ 、 $\text{NaCO}_3$ 、 $\text{NaHCO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NaI}$ 、 $\text{NaNO}_3$ 、 $\text{NaPO}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{NaOH}$ 等も同様に効果がえられた。

## 【0033】

前記の、実施例1～実施例6で作成した蛍光表示管について、蛍光表示管の高温放置特性が70%となる様な組成の蛍光体組成を使用した蛍光表示管を作成して、常温1000時間駆動した後の輝度残存率の結果を図1に示す。

図1から、本願発明の全ての物質が高温放置特性、常温1000時間駆動した後の輝度残存率特性は共に $\text{WO}_3$ 単独のときよりも改善していることが解かる。



## 【0034】

図2は、前記の実施例1～実施例6で作成した蛍光表示管について、85℃72時間放置した後の輝度残存率が70%以下となる蛍光表示管を作成して、常温1000時間駆動した後の輝度残存率を示している。

従って、図2から本願発明の全ての物質が高温放置特性、常温1000時間駆動した後の輝度残存率特性共に $WO_3$ のみよりも改善していることが解かる。

## 【0035】

以上から、上面に蛍光体層の被着された陽極に、陰極から放出された低速電子線を射突させて、前記蛍光体層を励起発光させて表示を行う蛍光表示管において、蛍光体層を構成する蛍光体が、真空中の微量水分に敏感な蛍光体である場合に最適であり、特に、前記蛍光体層を構成する蛍光体が、 $ZnMgO$ 系、 $ZnO:Zn$ 系、 $Ln_2O_2S$ 系、 $Ga_2O_2S$ 系、 $SrTiO_3$ 系、 $ZnS:Zn$ 系蛍光体である場合にも有効であることは言うまでもない。

## 【0036】

## 【発明の効果】

蛍光体層中に前記 $WO_3$ 又は $CaWO_4$ 中のWにの代わりに、P、K、又はNaから選ばれた少なくとも一つの物質を混入させることで、前記蛍光体層表面の水分や炭酸ガス等を更に吸着して発光輝度低下を解消できる蛍光表示管を供給する事が出来た

及び、 $WO_3$ 又は $CaWO_4$ 中のWに加えて、P、K、又はNaから選ばれた少なくとも一つの物質を混入させることで、さらに蛍光体層表面の水分や炭酸ガス等を更に吸着して発光輝度低下を解消できる蛍光表示管を供給する事が出来た。

前記蛍光体層を $(Zn, Mg)O$ を母体とする蛍光体と $ZnGa_2O_4$ 蛍光体を混合した蛍光体とし、該蛍光体層中に、P、K、又はNaを含む化合物を、該蛍光体に対して0.005～10wt%混合することで環境負荷物質であるカドミウムを含まない、発光特性が安定で長寿命の白色発光蛍光表示管を供給する事が出来た。

## 【図面の簡単な説明】

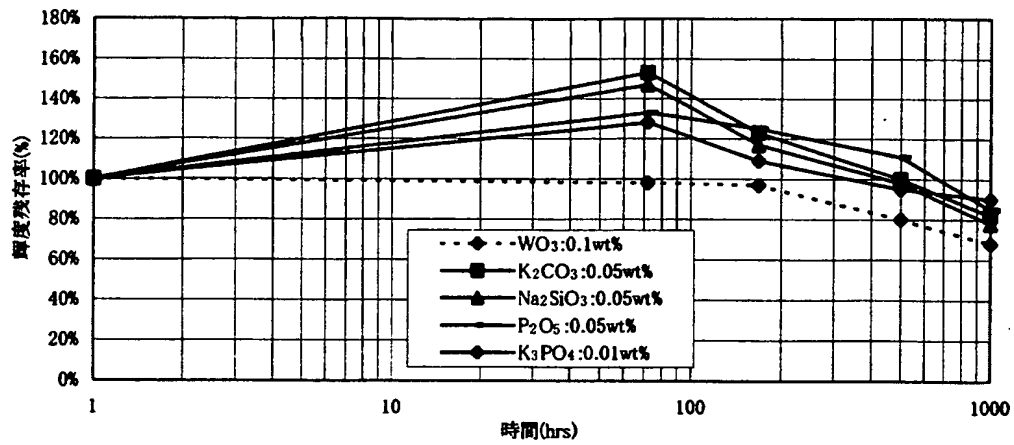
【図 1】 蛍光体に P、K 又は Na を含む化合物を混合した場合の輝度残存率特性を示す図。

【図 2】 蛍光体に P、K 又は Na を含む化合物及び  $WO_3$  を混合した場合の輝度残存率特性を示す図。

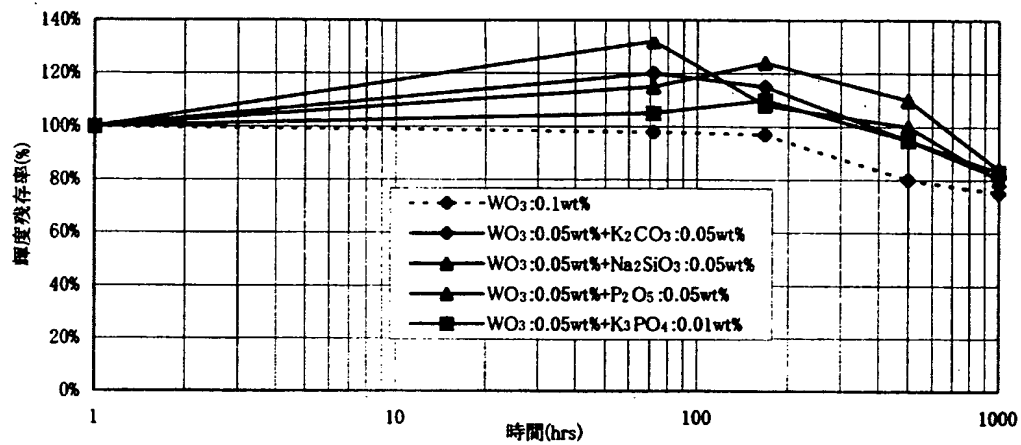
【書類名】

図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

真空容器中の極微量水分の影響を受けない高温放置特性の優れた蛍表示管を得る。

【解決手段】

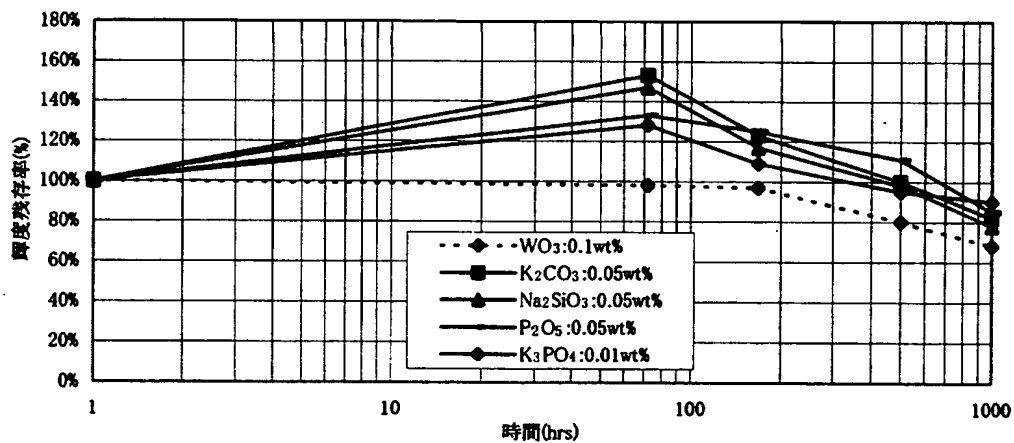
蛍光表示管の蛍光体層中に、P、K、又はNaから選ばれた少なくともひとつの化合物を、前期蛍光体層中に、該蛍光体に対して、0.01~10wt%混合する。

前記物質を含む化合物としては、 $K_3PO_4$ 、 $P_2O_5$ 、 $Na_2SiO_3$ がある。

$K_3PO_4$ 、 $P_2O_5$ 、 $Na_2SiO_3$ から選ばれた少なくとも一つ、及び、 $WO_3$ を混合した蛍光体層からなる蛍光表示管。

【選択図】

【図1】



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 2 8 4 9 5 4
受付番号	5 0 2 0 1 4 6 1 3 3 3
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0 0 9 0
作成日	平成 1 4 年 1 0 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年 9月30日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 2 8 4 9 5 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 0 1 8 1 4 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

千葉県茂原市大芝 6 2 9

氏 名

双葉電子工業株式会社